(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068706
(43) 공개일자 2025년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/75 (2006.01) *B01J 21/12* (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 23/755* (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 21/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7011926
(22) 출원일자(국제) 2023년09월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/074043
(87) 국제공개번호 WO 2024/059616
국제공개일자 2024년03월21일
(30) 우선권주장
17/932,937 2022년09월16일 미국(US)

(71) 출원인
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
(72) 발명자
주 광후이
사우디아라비아 31311 다란 이스턴 애비뉴 1 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
코서글루 오메르 레파
사우디아라비아 31311 다란 이스턴 애비뉴 1 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
(74) 대리인
김진희, 김태홍

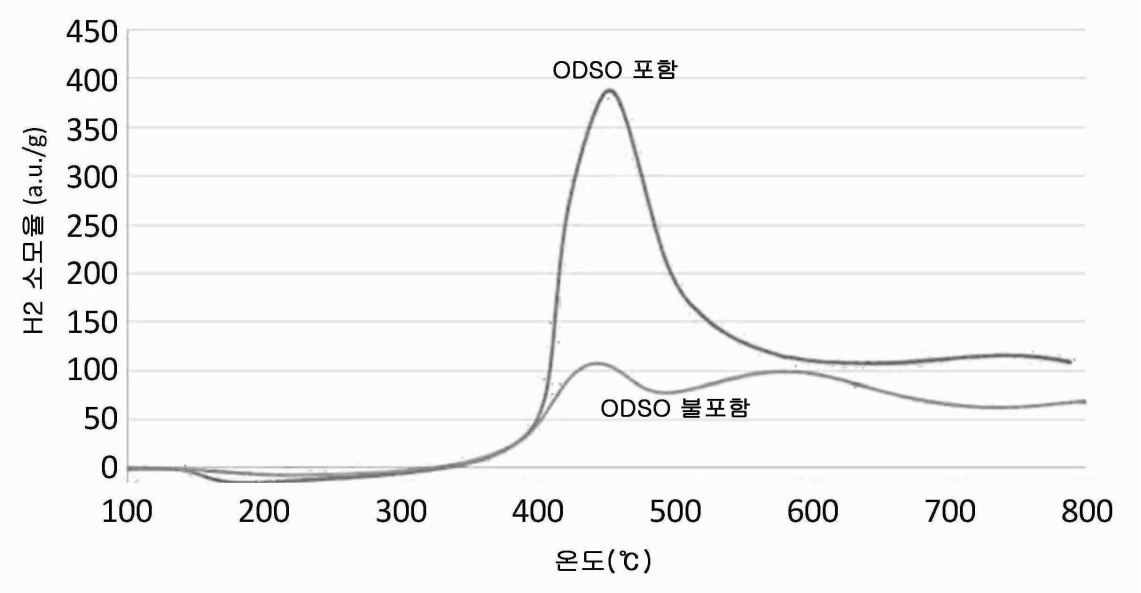
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 **수소화 촉매의 활성상 금속 분산을 위한 프로모터 및 촉매 제조 방법**

(57) 요 약

하나 이상의 촉매 활성 성분과 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물(ODSO의 수용성 분획을 포함)의 혼합물을 포함하는 프로모터 성분을 포함하는 조성물이 개시된다. 또한, 하나 이상의 촉매 활성 성분과 프로모터 성분의 수용액을 포함하는 조성물도 개시된다. 특정 실시양태에서, ODSO는 향상된 MEROX 공정의 유출물로부터 얻어진다. 조성물은 촉매 활성 성분 (또는 최종 고체 촉매 물질에서 촉매 활성이 될 성분)을 지지체 물질의 표면으로 이동하는 것을 용이하게 한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01J 23/28 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 23/883 (2013.01)
B01J 37/0072 (2013.01)
B01J 37/0213 (2013.01)
B01J 37/0236 (2013.01)
B01J 37/18 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질 상에 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용되는 프로모터 성분을 포함하는 조성물로서, 조성물은 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에 하나 이상의 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용되는 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 2

외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질 상에 분산을 위한 촉매 활성 성분의 수용액을 포함하는 조성물로서, 상기 용액은 하나 이상의 촉매 활성 성분과, 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에 하나 이상의 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용되는 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물을 포함하는 프로모터 성분을 포함하는 것인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 활성 성분은 주기율표 IUPAC 4-14족으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 활성 성분은 Co, Ni, Mo, W, Pt, Pd 중 하나 이상인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 프로모터 성분은 100:0. 내지 0.1:99.9 범위의 ODSO:H_2O의 비율(V %)에서 ODSO 화합물과 물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 프로모터 성분은 ODSO와 하나 이상의 다른 프로모터 화합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 다른 프로모터 화합물은 시트르산, 에틸렌디아미노테트라아세트산(EDTA), 말산, 옥살산 또는 포름산 중 하나 이상을 포함하는 것인 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 하나 이상의 추가 산성 프로모터 성분은 약 1-10 또는 1-6 범위의 pKa를 갖는 것인 조성물.

청구항 9

촉매 물질의 제조 방법으로서,

외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질을 제공하는 단계;

지지체 물질을 유효량의 제1항 또는 제3항 내지 제8항 중 어느 한 항의 조성물과 접촉시켜 향상된 지지체 물질을 생성하는 단계; 및

지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하기 위해 향상된 지지체 물질을 촉매 활성 성분의 수용액과 접촉시키는 단계

를 포함하는 촉매 물질의 제조 방법.

청구항 10

촉매 물질의 제조 방법으로서,

외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질을 제공하는 단계;

지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하기 위해 지지체 물질을 유효량의 제2항 내지 제8항 중 어느 한 항의 조성물과 접촉시키는 단계

를 포함하는 촉매 물질의 제조 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 지지체 물질은 조성물과 접촉하기 전에 가열되는 것인 제조 방법.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 하나 이상의 단계에서 지지된 고체 촉매 입자 및/또는 고체 촉매 지지체 입자와 접촉되는 것인 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 지지된 고체 촉매 입자 및/또는 고체 촉매 지지체 입자는 하나 이상의 단계 사이에서 하나 이상의 열 처리를 거치는 것인 제조 방법.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 지지체 물질에 대한 ODSO 화합물의 질량비는 0.001 - 1의 범위이고, 지지체 물질에 대한 활성 성분의 질량비는 0.001-1의 범위인 제조 방법.

청구항 15

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 향상된 지지체 물질을 촉매 활성 성분의 수용액과 접촉시키는 단계는 침지, 초기 습윤(incipient wetness) 또는 증발 함침에 의해 이루어지는 것인 제조 방법.

청구항 16

제9항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 지지된 고체 촉매 입자 및/또는 고체 촉매 지지체 입자는 약 (cc/gm) 0.15-1.70, 0.15-1.50, 0.30-1.50 또는 0.30-1.70 범위의 기공 부피; 약 (m^2/g) 100-900, 100-500, 100-450, 180-900, 180-500, 180-450, 200-900, 200-500 또는 200-450 범위의 비표면적; 및 적어도 약 10, 20, 30, 45, 50, 500, 1000, 특정 실시양태에서는, 약 10-20, 10-80, 30-80, 45-80, 50-80, 10-100, 30-100, 45-100, 50-100, 10-200, 30-200, 45-200, 50-200, 20-500, 50-500, 100-500, 또는 100-1000 옹스트롬 단위 범위의 평균 기공 직경을 갖는 것인 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지체는 제올라이트 성분과 바인더 성분을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 제올라이트는, 식별자 ABW, ACO, AEI, AEL,

AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFV, AFX, AFY, AHT, ANA, ANO, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AVE, AVL, AWO, AWW, BCT, BEC, BIK, BOF, BOG, BOZ, BPH, BRE, BSV, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, -CHI, -CLO, CON, CSV, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EEI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETL, ETR, ETV, EUO, EWO, EWS, EZT, FAR, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFO, IFR, -IFT, -IFU, IFW, IFY, IHW, IMF, IRN, IRR, -IRY, ISV, ITE, ITG, ITH, ITR, ITT, -ITV, ITW, IWR, IWS, IWV, IWW, JBW, JNT, JOZ, JRY, JSN, JSR, JST, JSW, KFI, LAU, LEV, LIO, -LIT, LOS, LOV, LTA, LTF, LTJ, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MRT, MSE, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MVY, MWF, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NPT, NSI, OBW, OFF, OKO, OSI, OSO, OWE, -PAR, PAU, PCR, PHI, PON, POR, POS, PSI, PTO, PTT, PTY, PUN, PWN, PWO, PWW, RHO, -RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAF, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBN, SBS, SBT, SEW, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SFS, SFW, SGT, SIV, SOD, SOF, SOR, SOS, SOV, SSF, SSY, STF, STI, STT, STW, -SVR, SVV, SWY, -SYT, SZR, TER, THO, TOL, TON, TSC, TUN,

UEI, UFI, UOS, UOV, UOZ, USI, UTL, UWY, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, -WEN, YFI, YUG, ZON, *BEA, *CTH, *-EWT, *-ITN, *MRE, *PCS, *SFV, *-SSO, *STO, *-SVY, 또는 *UOE,

를 갖는 것을 포함한 국제 제올라이트 협회에 의해 식별된 제올라이트 중 하나 이상, 또는 상기 식별된 두 종류 이상의 제올라이트의 공결정 생성물을 포함하는 합성된 하나 이상의 제올라이트, 또는 실리칼라이트(예, 실리칼라이트-1)와 같이 무한에 가까운 SAR을 갖는 규산질 결정질 물질을 포함하는 제올라이트인 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 제올라이트는 USY 제올라이트인 제조 방법.

청구항 20

제16항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더는 알루미나, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 알루미나-티타니아, 알루미나-지르코니아, 알루미나-보리아, 인-알루미나, 실리카-알루미나-보리아, 인-알루미나-보리아, 인-알루미나-실리카, 실리카-알루미나-티타니아, 및 실리카-알루미나-지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 비정질 무기 산화물 물질을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, ODSO는 머캅탄을 함유하는 탄화수소 스트림에 존재하는 머캅탄의 촉매 산화 후 회수된 유출물 정유소 탄화수소 스트림에 존재하는 디설피드 오일 화합물의 산화로부터 유래되는 것인 제조 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 ODSO 화합물은 3개 이상의 산소 원자를 갖는 ODSO 화합물을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 ODSO 화합물은 1 내지 20개의 산소 원자를 갖는 ODSO 화합물을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 ODSO 화합물은 약 1.0 g/cc 초과의 평균 밀도를 갖는

혼합물 내에 있는 것인 제조 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 ODSO 화합물은 약 80℃ 초과의 평균 비점을 갖는 혼합물 내에 있는 것인 제조 방법.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, ODSO 화합물은 3개 이상의 산소 원자를 갖고, (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SOO-SO-OH), (X-SO-OR) 및 (X-SOO-OR)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하며, 여기서 R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10 아릴일 수 있고, X는 에스테르를 나타내며 (R-SO) 또는 (R-SOO)인 제조 방법.

청구항 27

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, ODSO 화합물은 3개 이상의 산소 원자를 갖고, (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SOO-SO-OH), (X-SO-OR) 및 (X-SOO-OR)로 이루어진 군으로부터 선택된 둘 이상의 화합물을 포함하며, 여기서 R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10 아릴일 수 있고, X는 에스테르를 나타내며 (R-SO) 또는 (R-SOO)인 제조 방법.

청구항 28

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, ODSO 화합물은 3개 이상의 산소 원자를 갖고, (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SO-SO-OH), (R-SOO-SO-OH)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하며, 여기서 R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10 아릴일 수 있는 것인 제조 방법.

청구항 29

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, ODSO 화합물은 3개 이상의 산소 원자를 갖고, (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SO-SO-OH), (R-SOO-SO-OH)로 이루어진 군으로부터 선택된 둘 이상의 화합물을 포함하며, 여기서 R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10 아릴일 수 있는 것인 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시내용은 일반적으로 활성상 프로모터 조성물 및 상기 활성상 프로모터 조성물을 사용하는 합성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고체 촉매는 화학 및 석유화학 공정 내의 다양한 응용 분야에 사용된다. 촉매 선택 및 수명은 종종 적절한 반응기 및 작동 조건을 결정하는 데 중요한 요인이다. 촉매 자체의 중요한 변수로는 활성 수준, 원하는 반응 유출물에 대한 선택성, 및 구조적 안정성이 포함된다.

[0003] 특정 촉매 응용 분야에는 특정한 활성 성분이 필요하다. 이러한 활성 성분은 고체 지지체 물질에, 예를 들어 원소 형태로, 또는 산화물, 탄화물 또는 황화물로 첨가될 수 있다. 수소화처리 촉매는 지지체 상의 원소 주기율표 IUPAC 6-10족(예를 들어, Co, Ni, Mo 및 이들의 조합)에서 선택된 금속 또는 금속 화합물의 하나 이상의 활성 성분을 포함한다. 수소화분해 촉매는 지지체 상의 원소 주기율표 IUPAC 6-10족(예를 들어, Co, Ni, W, Mo 및 이들의 조합)에서 선택된 금속 또는 금속 화합물의 하나 이상의 활성 성분을 포함한다. 촉매 개질 촉매는 일반적으로 원소 주기율표 IUPAC 8-10족(예를 들어, Pt 또는 Pd)에서 선택된 금속 또는 금속 화합물의 하나 이상의 활성 성분을 포함한다. 수소화 촉매는 일반적으로 원소 주기율표 IUPAC 7-10족(예를 들어, Pt 또는 Pd)에서 선택된 금속 또는 금속 화합물의 하나 이상의 활성 성분을 포함한다. 산화 촉매는 일반적으로 원소 주기율표 IUPAC 4-10족(예를 들어, Mn, Co, Fe, Cr 및 Mo)에서 선택된 금속 또는 금속 화합물의 하나 이상의 활성 성분을 포함

한다.

[0004] 촉매의 종류와 목적이 다양하기 때문에, 지지체 물질도 다양할 수 있고, 종종 두 가지 이상의 물질로 형성된다. 알려진 지지체 물질은 비정질 또는 결정질 알루미나, 실리카, 실리카 알루미나, 티타니아 또는 제올라이트이다. 활성 성분(들)은 입자 표면 상에 및/또는 입자의 기공 내에 통합된다. 이러한 촉매는 함침 촉매라고도 하며, 미리 형성된 지지체는 다양한 수단을 통해 형성되어 활성 금속 성분을 첨가한 후에 처리된다.

[0005] 일반적인 정유소에는 처리하거나 폐기해야 하는 부산물 스트림이 있다. 일반적으로 MEROX 공정으로 지칭되는 머캅탄 산화 공정은 많은 탄화수소 스트림에서 발견되는 일반적으로 악취가 나는 머캅탄을 제거하기 위해 오랫동안 사용되어 왔으며 50년 전에 정유 산업에 도입되었다. 환경상의 이유로 연료의 황 함량 감소에 대한 규제 요건 때문에, 정유소는 대량의 황-함유 부산물을 폐기하는 상황에 직면해 왔으며, 앞으로도 계속 직면할 것이다. 디설피드 오일(DSO) 화합물은 액화 석유 가스, 나프타 및 기타 탄화수소 분획을 포함한 임의의 다양한 석유 스트림에서 머캅탄을 제거하는 MEROX 공정의 부산물로서 생산된다. 이는 원유에 존재하는 시큼하거나 악취가 나는 머캅탄을 제거하기 때문에 일반적으로 '스위트닝 공정(sweetening process)'으로 지칭된다. "DSO"라는 용어는 본 명세서 및 청구범위에서 편의상 사용되며, 머캅탄 산화 공정의 부산물로 생성되는 디설피드 오일의 혼합물을 포함하는 것으로 이해될 것이다. DSO의 예로는 디메틸디설피드, 디에틸디설피드, 및 메틸에틸디설피드가 포함된다.

[0006] MEROX 유닛에서 생산된 부산물인 DSO 화합물은 다양한 다른 정유소 유닛의 작업 동안 처리 및/또는 폐기될 수 있다. 예를 들어, DSO는 결과적으로 풀(pool)의 더 높은 황 함량을 희생시키면서 연료유 풀에 추가될 수 있다. DSO는 더 높은 수소 소비를 희생시키면서 수소화처리/수소화분해 유닛에서 처리될 수 있다. DSO는 또한 불쾌한 악취 또는 시큼한 냄새를 가지고 있는데, 이는 주변 온도에서 증기압이 상대적으로 낮기 때문에 다소 덜 일반적이지만; 이 오일을 취급하는 데 문제가 있다.

[0007] 본원에 그 전문이 참조로 포함된 공동 소유 미국 특허 10,807,947에는 MEROX 공정 부산물인 DSO의 제어된 촉매 산화를 개시한다. 생성된 산화된 물질은 산화 디설피드 오일(ODSO)이라고 지칭된다. 10,807,947에 개시된 바와 같이, 머캅탄 산화 공정으로부터 생성되는 부산물인 DSO 화합물은 촉매의 존재 하에 산화될 수 있다. 산화 반응 생성물은 ODSO 화합물, 설폭시드, 설포네이트, 설피네이트 및 설폰의 풍부한 공급원을 구성한다.

[0008] 공동 생산된 ODSO 스트림에는 미국 특허 10,781,168 및 11,111,212에 개시된 바와 같이 조성물로서(예, 용매(일반적)), 미국 특허 10,793,782에서 방향족 추출 용매로서, 그리고 미국 특허 10,927,318에서 윤활성 첨가제로서 ODSO 화합물이 포함되어 있으며, 이들 모두 본원에 전문이 참고로 포함된다. 정유회사가 이러한 용도 또는 다른 용도에 대한 예측 가능한 수요를 초과하는 양의 DSO 화합물을 생산했거나 이용 가능하게 보유하고 있는 경우, 정유회사는 저장 용기를 비우고/비우거나 세금상의 이유로 해당 제품을 재고에서 제거하기 위해 DSO 화합물을 폐기하고자 할 수 있다.

[0009] 따라서, 환경적으로 허용되는 폐기를 용이하고 단순화하기 위해, 그리고 경제적 및 환경적 친화적인 방식으로 변형된 생성물을 활용하기 위해, 다량의 DSO 부산물과 그 파생물을 처리하여 그 특성에 영향을 미치고 변형시키는 효율적이고 경제적인 공정을 제공하여 정유회사에 이러한 부류의 부산물의 가치를 향상시킬 필요성이 명백하고 오랫동안 존재해 왔다.

[0010] 상기 배경 정보와 관련하여, 본 개시내용은 촉매 물질 제조 중에 활성 성분 분산을 촉진하기 위한 효과적인 조성물에 대한 기술적 솔루션을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 내용

[0011] 특정 실시양태에서, 프로모터 성분을 포함하는 조성물이 제공된다. 조성물은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질 상에서 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용된다. 조성물은 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 하나 이상의 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용되는 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물을 포함할 수 있다.

[0012] 특정 실시양태에서, 촉매 활성 성분의 수용액을 포함하는 조성물이 제공된다. 촉매 활성 성분은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질 상에 분산되어 있다. 용액은 하나 이상의 촉매 활성 성분과, 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 하나 이상의 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용되는 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물을 포함하는 프로모터 성분을 포함할 수 있다.

[0013] 특정 실시양태에서, 촉매 활성 성분은 주기율표 IUPAC 4-14족으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 촉매 활성

성분은 Co, Ni, Mo, W, Pt, Pd 중 하나 이상이다.

[0014] 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 ODSO 화합물과 물을 포함하며, ODSO:H2O의 비율(V%)은 100:0. 내지 0.1:99.9 범위이다. 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 ODSO와 하나 이상의 다른 프로모터 화합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 다른 프로모터 화합물은 시트르산, 에틸렌디아미노테트라아세트산(EDTA), 말산, 옥살산 또는 포름산 중 하나 이상을 포함한다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 추가 산성 프로모터 성분은 약 1-10 또는 1-6 범위의 pKa를 갖는다.

[0015] 특정 실시양태에서, 촉매 물질을 제조하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질을 제공하는 단계를 포함한다. 지지체 물질을 효과적인 양의 조성물과 접촉시켜 향상된 지지체 물질을 생성한다. 조성물은 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물을 포함하는 프로모터 성분을 포함한다. 향상된 지지체 물질은 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하기 위해 촉매 활성 성분의 수용액과 접촉된다.

[0016] 특정 실시양태에서, 촉매 물질을 제조하는 방법이 개시된다. 방법은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질을 제공하는 단계 및 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하기 위해 효과적인 양의 조성물과 지지체 물질을 접촉시키는 단계를 포함한다. 조성물은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질 상에 분산시키기 위한 촉매 활성 성분의 수용액을 포함한다. 용액은 하나 이상의 촉매 활성 성분과, 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 하나 이상의 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용되는 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물을 포함하는 프로모터 성분을 포함한다.

[0017] 특정 실시양태에서, 지지체 물질은 조성물과 접촉하기 전에 가열된다. 특정 실시양태에서, 조성물은 하나 이상의 단계에서 지지된 고체 촉매 입자 및/또는 고체 촉매 지지체 입자와 접촉된다. 특정 실시양태에서, 지지된 고체 촉매 입자 및/또는 고체 촉매 지지체 입자는 하나 이상의 단계 사이에서 하나 이상의 열 처리를 거친다. 특정 실시양태에서, 지지체 물질에 대한 ODSO 화합물의 질량비는 0.001 - 1의 범위이고, 지지체 물질에 대한 활성 성분의 질량비는 0.001-1의 범위이다. 특정 실시양태에서, 향상된 지지체 물질을 촉매 활성 성분의 수용액과 접촉시키는 단계는 침지, 초기 습윤(incipient wetness) 또는 증발 함침을 통해 이루어진다. 특정 실시양태에서, 지지체는 제올라이트 성분과 바인더 성분을 포함한다. 특정 실시양태에서, 바인더는 알루미나, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 알루미나-티타니아, 알루미나-지르코니아, 알루미나-보리아, 인-알루미나, 실리카-알루미나-보리아, 인-알루미나-보리아, 인-알루미나-실리카, 실리카-알루미나-티타니아, 및 실리카-알루미나-지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 비정질 무기 산화물 물질을 포함한다.

[0018] 특정 실시양태에서, 하나 이상의 ODSO 화합물은 3개 이상의 산소 원자를 갖는 수용성 ODSO 화합물이며, (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SOO-SO-OH), (X-SO-OR) 및 (X-SOO-OR)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하며, 여기서 X는 에스테르를 나타내고 (R-SO) 또는 (R-SOO)이며, R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10 아릴일 수 있다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 ODSO 화합물은 3개 이상의 산소 원자를 갖는 수용성 ODSO 화합물이며, (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SOO-SO-OH), (X-SO-OR) 및 (X-SOO-OR)로 이루어진 군으로부터 선택된 둘 이상의 화합물의 혼합물을 포함하며, 여기서 X는 에스테르를 나타내고 (R-SO) 또는 (R-SOO)이며, R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10 아릴일 수 있다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 ODSO 화합물은 3개 이상의 산소 원자를 갖는 수용성 ODSO 화합물이며, (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SO-SO-OH), (R-SOO-SO-OH)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하며, 여기서 R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10 아릴일 수 있다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 ODSO 화합물은 3개 이상의 산소 원자를 갖는 수용성 ODSO 화합물이며, (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SO-SO-OH), (R-SOO-SO-OH)로 이루어진 군으로부터 선택된 둘 이상의 화합물의 혼합물을 포함하며, 여기서 R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10 아릴일 수 있다.

[0019] 특정 실시양태에서, ODSO 화합물의 혼합물은 유출물 정유소 탄화수소 스트림에 존재하는 머캅탄의 촉매 산화 후 회수된 유출물 정유소 탄화수소 스트림에 존재하는 산화된 디설피드 오일에 해당한다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 ODSO 화합물은 산화 촉매의 존재 하에 디설피드 오일 화합물의 산화로부터 유래된 반응 생성물 또는 반응 생성물의 분획에 함유되며, 여기서 산화 촉매의 전부 또는 일부는 반응 생성물 또는 반응 생성물의 분획에 함유되고, 활성 성분 운반체 조성물 내의 하나 이상의 촉매 활성 성분의 전부 또는 일부이고; 특정 실시양태에서, 산화 촉매는 하나 이상의 전이 금속을 함유하는 금속 또는 금속 화합물이다.

[0020] 본원에 개시된 다양한 실시양태 및 구현예의 임의의 조합이 사용될 수 있다. 이러한 양태 및 특징과 기타 양태 및 특징은 특정 실시양태에 대한 다음의 설명과 첨부된 도면 및 청구범위로부터 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 머캅탄 함유 탄화수소 스트림의 액체-액체 추출을 위한 종래 기술의 머캅탄 산화 또는 MEROX 공정의 일반화된 버전의 단순화된 개략도이다.

도 2는 향상된 머캅탄 산화 또는 E-MEROX 공정의 일반화된 버전의 단순화된 개략도이다.

도 3a는 본원의 활성 성분 운반체로 사용되는 극성, 수용성 ODSO 분획의 실험적 ^{1}H-NMR 스펙트럼이다.

도 3b는 본원의 활성 성분 운반체로 사용되는 극성, 수용성 ODSO 분획의 실험적 ^{13}C-DEPT-135-NMR 스펙트럼이다.

도 4는 ODSO를 사용하여 활성상 분산을 촉진하는 촉매와 ODSO를 사용하지 않고 활성상 분산을 촉진하는 촉매의 온도 프로그램 환원 데이터를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 일부 실시양태에서, 프로모터 성분을 포함하는 조성물이 개시된다. 조성물은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질 상에서 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용된다. 조성물은 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물을 포함할 수 있고 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 하나 이상의 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용된다.

[0023] 일부 실시양태에서, 촉매 활성 성분의 수용액을 포함하는 조성물이 개시된다. 조성물은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질 상에 분산되어 있다. 용액은 하나 이상의 촉매 활성 성분과 프로모터 성분을 포함할 수 있다. 프로모터 성분은 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물을 포함할 수 있고 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 하나 이상의 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용된다.

[0024] 특정 실시양태에서, ODSO는 향상된 MEROX 공정의 유출물로부터 얻어진다. 활성상 프로모터 조성물은 촉매 활성 성분 (또는 최종 고체 촉매 물질에서 촉매 활성이 될 성분)을 지지체 물질의 표면으로 합성후 이동을 용이하게 한다.

[0025] 특정 실시양태에서, 촉매 물질을 제조하는 방법이 개시된다. 방법은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질을 제공하는 단계 및 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하기 위해 효과적인 양의 조성물과 지지체 물질을 접촉시키는 단계를 포함한다. 조성물은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질 상에 분산시키기 위한 촉매 활성 성분의 수용액을 포함한다. 용액은 하나 이상의 촉매 활성 성분과, 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 하나 이상의 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하는 데 사용되는 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물을 포함하는 프로모터 성분을 포함한다.

[0026] 하나 이상의 활성 성분은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 지지체 물질이 형성되고 고체 상태가 된 후, 유효량의 하나 이상의 ODSO 화합물을 갖는 프로모터 성분을 함유하는 수성 함침 용액을 사용하여 첨가된다. 일반적으로, 활성 성분을 지지체 물질에 첨가하는 것, 즉 본원에서 합성후 활성 성분 혼입은, 고체 지지체 물질(예를 들어, 분말, 입자, 과립 및/또는 압출물 형태)을 적절한 시간 동안 함침 용액과 접촉시킨 다음 건조하는 것을 포함한다. 특정 응용 분야에서, 고체 물질은 하소, 환원 또는 기타 적절한 처리를 통해 활성화된다. 본원의 공정에서, 유효량의 하나 이상의 ODSO 화합물은 합성후 활성 성분을 혼입에 사용되는 함침 용액에 포함된다.

[0027] 합성후 활성 성분 혼입은 활성 성분 함침이라고도 하며, 이는 일반적으로 고체 상태 전달이나 습식 함침을 통해 주어진 고체 지지체 물질에 활성 성분을 적재하는 알려진 기술을 포함한다. 고체 상태 전달은 고체 상태에서 활성 성분(들)과 고체 지지체 물질을 물리적으로 혼합하는 것을 포함한다. 습식 함침은 액체 용액인 함침 용액에 용해시킨 활성 성분(들)을 이용하여, 고체 지지체 물질로 활성 성분을 전달하는 것이다.

[0028] 함침 용액은 일반적으로 하나 이상의 활성 성분(들) 및/또는 하나 이상의 활성 성분(들)의 전구체를 함유하는 수용액이다. 기타 기존 구성 요소는 활성 성분의 용해도와 지지체 표면에서의 활성 성분의 흡착 강도를 조절하기 위한 pH 조절제; 원하는 금속 분포를 달성하기 위해 증발 중 금속 이온 확산을 늦추거나 빠르게 하기 위한

점도 개질제; 용액 내의 금속 이온과 반응하여 금속 이온과 표면 간의 상호 작용을 줄이는 킬레이트제(시트르산, 포름산 및 EDTA 포함); 및 산화물 지지체와 반응하기 위한 표면 개질제(인산 포함)를 포함한다.

[0029] 함침 용액의 프로모터 성분에 있는 하나 이상의 ODSO 화합물은 pH 조절제, 점도 개질제, 킬레이트제, 표면 개질제 또는 이들의 조합으로 작용할 수 있다.

[0030] 지지체 물질에 활성 성분(들)을 첨가하기 위해 여러 방법이 사용될 수 있고, 이는 침지, 초기 습윤, 및 증발, 또는 임의의 다른 적합한 방법을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 본원에는 특정 기술에 대한 설명이 제공되지만, 다른 기술도 개선된 기술로부터 이점을 얻을 수 있다는 점을 인식해야 한다.

[0031] 습식 함침의 특정 실시양태에서, 지지체 물질은 목표 적재 수준을 달성하도록 조절된 활성 성분의 적절한 농도를 갖는 함침 용액에 침지된다. 용액이 막히지 않은 기공을 채우며, 또한 지지체 표면 상에 흡착되고, 과량의 용액이 제거된다. 예를 들어, 지지체 물질을 스크린 위에 놓고 전체가 함침될 수 있도록 적당한 시간 동안 과량의 함침 용액에 디핑한다. 이후 고체를 드레인하고 건조한다. 이러한 작업은, 예를 들어, 함침 용액을 함유한 수조를 통과해 지지체 물질이 담긴 선별 버킷(screened bucket)을 운반하는 적합한 컨베이어 시스템을 사용하여 연속적으로 수행할 수 있다.

[0032] 습식 함침의 특정 실시양태에서, 유효량의 함침 용액을 반복해서 지지체 물질에 적용하며, 이는 건식 함침 또는 초기 습윤 함침이라고도 공지된 기술로 수행된다. 지지체 물질은 일반적으로 표적 적재 수준을 달성하기 위해 조절된 활성 성분의 적절한 농도를 갖는 함침 용액의 부피로 텀블링 및/또는 분무되며, 이는 지지체의 기공 부피와 동일하거나 약간 적다. 지지체 물질은 적절한 농도의 용액과 접촉하는데, 예를 들어 전체 알려진 기공 부피와 동일한 양 또는 약간 적은 양의 용액과 접촉시킨다. 예를 들어, 지지체 물질은 회전하는 실린더나 드럼을 통해 계속 움직일 수 있으며, 지지체 물질에 함침제가 분무된다.

[0033] 증발 함침으로 공지된, 습식 함침의 특정 실시양태에서, 지지체 물질은 물 또는 산성 용액으로 포화되고, 포화된 지지체 물질은 목표 적재 수준을 달성하도록 조절된 활성 성분의 적절한 농도를 갖는 함침 용액 중에 침지된다. 활성 성분은 이후 수성상을 통해 지지체 물질의 기공으로 확산된다.

[0034] 합성후 활성 성분을 혼합하는 추가 실시양태에서, 습윤 지지체 물질이 사용된다. 습윤된 지지체 물질은 예로서 총 기공 부피에 대해 약 1-100, 1-99, 1-90, 50-100, 50-99, 또는 50-90 V%의 범위의 기공 부피의 전부 또는 일부에 물을 포함한다. 이러한 부피는 습윤도를 변경하기 위해 물질을 부분 건조시킴으로써 제어될 수 있다. 침지, 초기 습윤, 또는 증발 함침에 의해 제공되는지와 무관하게 함침 용액은 포화된 기공으로부터 완전하게 또는 부분적으로 차단되고, 이로써 기공으로의 활성 성분의 확산이 더 적어진다. 따라서, 금속은 기공에 제한된 양으로 지지체 물질의 외부 표면에 원칙적으로 위치할 수 있다. 이러한 실시양태는 합성후 활성 성분 혼입의 1차 단계로 사용되거나, 또는 예를 들어 일정량의 활성 성분(습식 지지체에 첨가된 동일하거나 상이한 활성 성분)이 이미 지지체 물질, 예를 들어 부분적으로 적재된 지지체 물질의 기공 내에 들어간 후 합성후 활성 성분 혼입의 2차 단계로 사용될 수 있다.

[0035] 특정 실시양태에서, 촉매 물질을 제조하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 외부 표면 및 기공 내부 표면을 갖는 다공성 지지체 물질을 제공하는 단계를 포함한다. 지지체 물질을 효과적인 양의 조성물과 접촉시켜 향상된 지지체 물질을 생성한다. 조성물은 하나 이상의 산화된 디설피드 오일(ODSO) 화합물을 포함하는 프로모터 성분을 포함한다. 향상된 지지체 물질은 지지체 물질의 외부 표면 및 기공 내부 표면 상에서 촉매 활성 성분의 활성상 분산을 촉진하기 위해 촉매 활성 성분의 수용액과 접촉된다.

[0036] 이러한 실시양태에서, 촉매 물질을 제조하는 공정은 상기 기술된 함침 공정과 유사하다. 그러나, 이러한 실시양태에서, 먼저 지지체 물질을 형성하고 고체 상태로 만든 다음, 지지체 물질을 프로모터 성분을 포함하는 조성물의 유효량과 접촉시켜 향상된 지지체 물질을 생산한다. 이러한 실시양태에서, 향상된 지지체 물질은 이후 상기 설명된 함침 기술 중 하나를 거쳐 활성 성분(들)을 향상된 지지체 물질에 첨가할 수 있다.

[0037] 향상된 지지체 물질이 생산되는 특정 실시양태에서, 하나 이상의 ODSO 화합물과 지지체 물질의 접촉은 침지, 초기 습윤 또는 증발 함침 중 하나 이상을 통해 수행될 수 있다. 향상된 지지체 물질은 이후 활성 성분(들)을 추가하기 위해 추가적인 침지, 초기 습윤 또는 증발 함침 공정을 거칠 수 있다.

[0038] 본원의 실시양태에 따라 활성 성분이 첨가되는 지지체 물질에는 촉매 활성을 갖는 물질이 포함되거나, 또는 바인더 및/또는 구조적 지지체로서 기능하는 불활성 물질이 될 수 있다. 촉매 활성을 갖는 물질과 관련하여, 이 활성은 탄화수소의 분해 반응을 향상시키는 능력을 포함한 촉매 기능을 부여하는 고체 물질의 산성도에 기인할

수 있다. 적합한 고체 산 촉매는 루이스 산, 브뢴스테드 산 또는 이들의 혼합물이다. 촉매 활성 지지체 물질과 불활성 지지체 물질을 모두 포함할 수 있는 적합한 물질은 비정질 및/또는 구조화될 수 있다. 지지체 물질은, 비제한적으로, 하기를 포함한다:

[0039] 알루미나(비정질 또는 결정질)

[0040] 실리카(비정질(SBA-15와 같은 메소다공성 포함) 또는 결정질);

[0041] 비정질 실리카-알루미나;

[0042] 티타니아;

[0043] 비정질 이산화티타늄;

[0044] 티타니아-실리카;

[0045] 제올라이트(비제한적으로, 제올라이트 유형 포함): 제올라이트 X, 제올라이트 Y, HY 제올라이트, USY 제올라이트를 포함한 파우자사이트(FAU); 베타 제올라이트(*BEA), 모르데나이트(MOR), ZSM-5를 포함한 MFI 프레임워크 제올라이트; ZSM-12를 포함한 MTW 프레임워크 제올라이트; ZSM-22를 포함한 TON 프레임워크 제올라이트; ZSM-11을 포함한 MEL 프레임워크 제올라이트; MCM-22 또는 MCM-56을 포함한 MWW 프레임워크 제올라이트; SSZ-26 또는 SSZ-33을 포함한 CON 프레임워크 제올라이트; 또는 다른 효과적인 제올라이트 형태; USY 제올라이트; ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFV, AFX, AFY, AHT, ANA, ANO, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AVE, AVL, AWO, AWW, BCT, BEC, BIK, BOF, BOG, BOZ, BPH, BRE, BSV, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, -CHI, -CLO, CON, CSV, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EEI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETL, ETR, ETV, EUO, EWO, EWS, EZT, FAR, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFO, IFR, -IFT, -IFU, IFW, IFY, IHW, IMF, IRN, IRR, -IRY, ISV, ITE, ITG, ITH, ITR, ITT, -ITV, ITW, IWR, IWS, IWV, IWW, JBW, JNT, JOZ, JRY, JSN, JSR, JST, JSW, KFI, LAU, LEV, LIO, -LIT, LOS, LOV, LTA, LTF, LTJ, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MRT, MSE, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MVY, MWF, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NPT, NSI, OBW, OFF, OKO, OSI, OSO, OWE, -PAR, PAU, PCR, PHI, PON, POR, POS, PSI, PTO, PTT, PTY, PUN, PWN, PWO, PWW, RHO, -RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAF, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBN, SBS, SBT, SEW, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SFS, SFW, SGT, SIV, SOD, SOF, SOR, SOS, SOV, SSF, SSY, STF, STI, STT, STW, -SVR, SVV, SWY, -SYT, SZR, TER, THO, TOL, TON, TSC, TUN, UEI, UFI, UOS, UOV, UOZ, USI, UTL, UWY, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, -WEN, YFI, YUG, ZON, *BEA, *CTH, *-EWT, *-ITN, *MRE, *PCS, *SFV, *-SSO, *STO, *-SVY, 또는 *UOE, 또는 상기 식별된 두 종류 이상의 제올라이트의 공결정 생성물을 포함하는 합성된 하나 이상의 제올라이트, 또는 실리칼라이트(예, 실리칼라이트-1)와 같이 무한대에 가까운 SAR을 갖는 규산질 결정질 물질을 포함하는 제올라이트; 본원에 지정된 3글자 코드는 국제 제올라이트 협회에서 정한 프레임워크 유형에 해당함;

[0046] 규소 치환 알루미노포스페이트, 실리코알루미노포스페이트(SAPO)(비제한적으로, SAPO-18을 포함한 (AEI), SAPO-11을 포함한 (AEL), SAPO-5를 포함한 (AFI), SAPO-41을 포함한 (AFO), SAPO-40을 포함한 (AFR), SAPO-56을 포함한 (AFX), SAPO-39를 포함한 (ATN), SAPO-31을 포함한 (ATO), SAPO-34 및 -47을 포함한 (CHA), SAPO-37을 포함한 (FAU), SAPO-43을 포함한 (GIS), SAPO-35를 포함한 (LEV), 및SAPO-42를 포함한 (LTA)를 포함함);

[0047] 결정질 마이크로다공성 알루미노포스페이트(AlPO)(비제한적으로, AlPO-18을 포함한 (AEI), AlPO-11을 포함한 (AEL), AlPO-53을 포함한 (AEN), AlPO-8을 포함한 (AET), AlPO-5를 포함한 (AFI), AlPO-14를 포함한 (AFN), AlPO-41을 포함한 (AFO), AlPO-40을 포함한 (AFR), AlPO-52를 포함한 (AFT), AlPO-24를 포함한 (ANA), AlPO-16을 포함한 (AST), AlPO-31을 포함한 (ATO), AlPO-36을 포함한 (ATS), AlPO-33을 포함한 (ATT), AlPO-25를 포함한 (ATV), AlPO-21을 포함한 (AWO), AlPO-22를 포함한 (AWW), AlPO-34를 포함한 (CHA), AlPO-17을 포함한 (ERI), AlPO-35를 포함한 (LEV), AlPO-20을 포함한 (SOD), 및 AlPO-54를 포함한 (VFI)를 포함함); 및

[0048] 금속 알루미노포스페이트(MAPO)(비제한적으로, MAPO-5를 포함한 (AFI), MAPO-46을 포함한 (AFS), MAPO-39를 포함한 (ATN), MAPO-31을 포함한 (ATO), MAPO-36을 포함한 (ATS) 및 MAPO-43을 포함한 (GIS)를 포함함).

[0049] 특정 실시양태에서, 지지체는 제올라이트 성분과 바인더 성분을 포함한다. 바인더는 알루미나, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 알루미나-티타니아, 알루미나-지르코니아, 알루미나-보리아, 인-알루미나, 실리카-알루미나-보리아, 인-알루미나-보리아, 인-알루미나-실리카, 실리카-알루미나-티타니아, 및 실리카-알루미나-지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 비정질 무기 산화물 물질을 포함할 수 있다.

[0050] 지지체 물질은 기공 부피, 표면적, 및 평균 기공 크기와 같은 지지체 특성이 변경되는 처리를 거칠 수 있으며, 여기에는 탈규산화, 증기 처리, 산 침출 및 템플릿 재결정 중 하나 이상이 포함된 메소-구조화 처리가 포함된다. 일반적으로, 이러한 처리법은 활성 성분을 함침시키기 전에 적용된다.

[0051] 제올라이트 또는 기타 결정질 물질이 사용되는 실시양태에서, 이들은 통상적으로 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 점토, 티타니아 및 이들의 혼합물과 같은 하나 이상의 바인더 성분으로 형성된다.

[0052] 특정 실시양태에서, 적재된 지지체 물질로 형성된 입자는 약 (cc/gm) 0.15-1.70, 0.15-1.50, 0.30-1.50 또는 0.30-1.70 범위의 기공 부피; 약 (m^2/g) 100-900, 100-500, 100-450, 180-900, 180-500, 180-450, 200-900, 200-500 또는 200-450 범위의 비표면적; 및 적어도 약 10, 20, 30, 45, 50, 500, 1000, 특정 실시예에서는, 약 10-20, 10-80, 30-80, 45-80, 50-80, 10-100, 30-100, 45-100, 50-100, 10-200, 30-200, 45-200, 50-200, 20-500, 50-500, 100-500, 또는 100-1000 옹스트롬 단위 범위의 평균 기공 직경을 갖는다.

[0053] 특정 실시양태에서, 하소된 지지체 물질은 조성물과 접촉하기 전에 가열된다. 특정 실시양태에서, 지지체 물질은 최대 150℃의 온도로 가열된다. 특정 실시양태에서, 지지체 물질은 100-150℃, 100-125℃, 120-150℃, 120-125℃, 또는 140-150℃ 범위의 온도로 가열된다. 특정 실시양태에서, 조성물은 하나 이상의 단계에서 지지된 고체 촉매 입자 및/또는 고체 촉매 지지체 입자와 접촉된다. 특정 실시양태에서, 지지된 고체 촉매 입자 및/또는 고체 촉매 지지체 입자는 하나 이상의 단계 사이에서 하나 이상의 열 처리를 거친다.

[0054] 본원에 개시된 공정에서, 유효량의 프로모터 성분을 사용하여 촉매 물질에 활성 성분을 쉽게 통합된다. 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 합성후 활성 성분 통합 동안 구성요소로서 사용된다.

[0055] 특정 실시양태에서, 수용액을 포함하는 조성물은 순수 또는 희석된 ODSO 활성상 프로모터 성분을 포함하며, 이는 하나 이상의 추가 금속 공급원과 혼합된다. 추가 금속 공급원은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 또는 Mg 중 하나 이상의 공급원이 될 수 있다. 추가 금속 공급원은 순수 또는 희석된 ODSO 활성상 프로모터 성분과 결합되어 본원의 조성물을 형성할 수 있다.

[0056] 활성 성분(들)은 효과적인 농도로 통합된다. 특정 실시양태에서, ODSO 또는 ODSO 성분을 포함한 혼합물에 용해도에 따라 활성 성분(들)을 첨가한다. 특정 실시양태에서, 활성상 프로모터 조성물의 활성 성분(들)의 효과적인 농도는 활성상 프로모터 조성물의 약 0.01-5, 0.05-5, 0.1-5, 0.01-3, 0.05-3, 0.1-3, 0.01-2, 0.05-2 또는 0.1-2 질량% 범위에 있다.

[0057] 특정 실시양태에서, DSO의 제어된 촉매 산화로부터 희석되지 않은 프로모터 성분이 제공되며, 약 50-100, 75-100, 90-100 질량%의 하나 이상의 ODSO 화합물 또는 ODSO 혼합물을 포함하고, 여기서 약 0.01-5, 0.05-5, 0.1-5, 0.01-3, 0.05-3, 0.1-3, 0.01-2, 0.05-2 또는 0.1-2 질량% 범위의 활성 성분(들)을 포함한다(편의상 본원에서 "순수" ODSO 활성상 프로모터 조성물로 지칭됨).

[0058] 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 물로 희석된 순수 ODSO 활성상 프로모터 조성물을 포함하고, 예를 들어, 순수 ODSO 활성상 프로모터 조성물(활성 성분(들)을 포함함)은 0.1-99.9, 1-99.9, 5-99.9, 10-99.9, 25-99.9, 50-99.9, 0.1-90, 1-90, 5-90, 10-90, 25-90, 50-90, 0.1-75, 1-75, 5-75, 10-75, 25-75 또는 50-75 질량%의 용액을 포함한다.

[0059] 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 순수 또는 희석된 ODSO를 포함하며, 이는 하나 이상의 추가적인 산성 프로모터 성분, 예를 들어, 염산, 황산, 질산, 왕수(질산과 염산의 혼합물, 최적으로는 질산:염산의 몰비가 1:3임), 옥살산, 시트르산, 아세트산, EDTA, 말산, 포름산 또는 상기 산 중 하나 이상을 포함하는 조합과 혼합된다. 추가적인 산은 순수한 형태(100 질량% 산) 또는 희석된 수성 형태, 예를 들어 0.1-99.9 질량% 용액으로 제공될 수 있고; 순수 또는 희석된 산은 희석된 ODSO와 결합되어 본원에서 프로모터 성분을 형성한다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 추가 산성 프로모터 성분은 약 1-10 또는 1-6 범위의 pKa를 갖는다.

[0060] 하나 이상의 촉매 활성 성분이 활성 성분 운반체로 사용하기 위해 하나 이상의 ODSO 화합물과 혼합물로 포함된다. 하나 이상의 활성 성분은 제조되는 촉매의 적용 분야에 따라 달라질 수 있다. 활성 성분은 금속 또는 비금속, 원소 형태 또는 화합물, 예컨대 산화물, 탄화물 또는 황화물일 수 있다. 예를 들어, 수소화처리 촉매용 활성 성분 하나 이상은 원소 주기율표 IUPAC 4-12족으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 금속 화합물을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 수소화처리 촉매를 생산하기 위해 하나 이상의 활성 성분이 선택되고, 원소 주기율표 IUPAC 6-10족(예, Co, Ni, Mo 및 이들의 조합)으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 금속 화합물을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 수소화분해 촉매를 생산하기 위해 하나 이상의 활성 성분이 선택되고, 원소 주

기율표 IUPAC 6-10족(예, Co, Ni, W, Mo 및 이들의 조합)으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 금속 화합물을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 촉매 개질 촉매를 생산하기 위해 하나 이상의 활성 성분이 선택되고, 원소 주기율표 IUPAC 8-10족(예, Pt 또는 Pd)으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 금속 화합물을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 수소화 촉매를 생산하기 위해 하나 이상의 활성 성분이 선택되고, 원소 주기율표 IUPAC 7-10족(예, Pt 또는 Pd)으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 금속 화합물, 및/또는 하나 이상의 비금속 화합물, 예컨대 P를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 산화 촉매를 생산하기 위해 하나 이상의 활성 성분이 선택되고, 원소 주기율표 IUPAC 4-10족(예, Ti, V, Mn, Co, Fe, Cr 및 Mo) 또는 원소 주기율표 IUPAC 4-12족(예, Ti, V, Mn, Co, Fe, Cr, Cu, Zn, W, Mo)으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 금속 화합물을 포함할 수 있다.

[0061] 특정 실시양태에서, 프로모터 성분의 활성 성분(들)은 선행 MEROX 공정 부산물인 DSO의 촉매 산화로부터 이월된 것이며, 이에 따라 농도는 사용량에 따라 달라진다. 특정 실시양태에서, MEROX 공정 부산물인 DSO의 촉매 산화는 일반적으로 사용되는 것보다 증가된 양의 산화 촉매로 발생할 수 있으며, 여기서 과잉 촉매는 ODSO 분획과 함께 통과되고 (추가 활성 성분(들) 유무에 관계없이) 본원에서는 프로모터 성분으로 사용된다.

[0062] 특정 실시양태에서, 하나 이상의 ODSO 화합물과 하나 이상의 촉매 활성 성분을 포함하는 프로모터 성분은 디설피드 오일의 황 함유 정유소 폐기물 스트림에서 유래된다. 프로모터 성분은 산화 촉매의 존재 하에 디설피드 오일 화합물을 산화하여 얻은 반응 생성물 또는 반응 생성물의 분획에서 유래된다. 산화 촉매의 일부 또는 전부는 반응 생성물 또는 반응 생성물의 분획에 포함되어 있다. 유지된 산화 촉매는 이후 형성된 촉매 물질로 전달되는 활성상 프로모터 조성물의 하나 이상의 촉매 활성 성분의 일부 또는 전부로 유리한 방식으로 재사용된다. 예를 들어, 상기 기술된 바와 같이 그리고 본원에 그 전문이 참조로 포함된 공동 소유 미국 특허 10,807,947에 기술된 바와 같이, MEROX 공정 부산물인 DSO의 제어된 촉매 산화가 수행될 수 있다. 그 결과 산화된 유출물은 ODSO를 함유한다. 10,807,947에 개시된 바와 같이, 머캅탄 산화 공정으로부터 생성되는 부산물인 DSO 화합물은 통상 촉매의 존재 하에 산화될 수 있다. 산화제는 알킬 히드로퍼옥시드, 아릴 히드로퍼옥시드, 디알킬 퍼옥시드, 디아릴 퍼옥시드, 퍼에스테르 및 과산화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 액체 과산화물일 수 있다. 산화제는 또한 공기, 산소, 오존 및 질소 산화물을 포함하는 기체일 수 있다. 본원의 실시양태에서, 산화 공정에서 촉매가 사용된다. 산화 촉매는 주기율표의 IUPAC 4-12족에 속하는 활성 금속 하나를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 산화 촉매는 하나 이상의 전이 금속을 함유하는 금속 또는 금속 화합물이다. 특정 실시양태에서, 산화 촉매는 Ti, V, Mn, Co, Fe, Cr, Cu, Zn, W, Mo 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 또는 금속 화합물이다. 특정 실시양태에서, 산화 촉매는 Mo(VI), W(VI), V(V), Ti(IV) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 금속 화합물을 함유하는 화합물이다. 특정 실시양태에서, 적합한 균질 촉매는 몰리브덴 아세틸아세토네이트, 비스(아세틸아세토네이트) 디옥소몰리브덴, 몰리브덴 나프테네이트, 몰리브덴 헥사카르보닐, 텅스텐 헥사카르보닐, 나트륨 텅스테이트 및 바나듐 펜톡시드를 포함한다. 특정 실시양태에서, 적합한 촉매는 나트륨 텅스테네이트, $Na_2WO_42H_2O$이다.

[0063] 특정 실시양태에서, 지지체 물질에 대한 ODSO 화합물의 질량비는 0.001-1, 0.01-1, 0.1-1, 0.001-0.5, 0.01-0.5, 또는 0.1-0.5의 범위일 수 있다. 특정 실시양태에서, 지지체 물질에 대한 활성 성분의 질량비는 0.001-1, 0.01-1, 0.1-1, 0.001-0.5, 0.01-0.5, 또는 0.1-0.5의 범위일 수 있다.

[0064] 프로모터 성분은 하나 이상의 ODSO 화합물을 포함한다. 활성 성분 프로모터는 2개 이상의 ODSO 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 본원의 설명에서, "산화된 디설피드 오일", "ODSO", "ODSO 혼합물" 및 "ODSO 화합물(들)"이라는 용어는 편의상 상호 교환적으로 사용될 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 산화된 디설피드 오일("ODSO") 및 디설피드 오일("DSO")의 약어는 단수 및 복수 형태를 나타내는 것으로 이해되며, 이는 "DSO 화합물" 및 "ODSO 화합물"로도 나타낼 수 있으며, 각 형태는 상호 교환적으로 사용될 수 있다. 특정한 경우, 단수형 ODSO 화합물이 참조될 수도 있다.

[0065] 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 머캅탄 산화 공정에서 디설피드 오일의 제어된 촉매 산화로부터 얻어진다. 머캅탄 산화 공정에서 나온 디설피드 오일의 제어된 촉매 산화로부터 나오는 유출물은 ODSO 화합물을 포함하고, 특정 실시양태에서는, 산화 공정에서 미전환된 DSO 화합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 이 유출물은 수용성 화합물 및 수불용성 화합물을 함유한다. 유출물은 일반식 (R-SO-S-R'), (R-SOO-S-R'), (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SO-SO-OH), (R-SOO-SO-OH), (X-SO-OR) 및 (X-SOO-OR)을 갖는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 ODSO 화합물 또는 2개 이상의 ODSO 화합물의 혼합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 식 R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10

아릴일 수 있다. 또한, X는 에스테르를 나타내고 (R-SO) 또는 (R-SOO)이며, R은 상기 정의된 바와 같다. DSO의 공급원이 정유소 공급스트림이기 때문에, R 및 X 치환기는, 예를 들어, 메틸 및 에틸 하위 기와 같이 다양하고, 산화로 입수된 공급스트림에서 황 원자, S의 수는 3개, 예를 들어, 트리설피드 화합물까지 확장될 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0066] 특정 실시양태에서, 수용성 화합물과 수불용성 화합물이 서로 분리되며, 프로모터 성분은 머캅탄 산화 공정으로부터 디설피드 오일의 산화로부터 총 유출물에서 분리된 수용성 화합물의 일부 또는 전부를 포함한다. 예를 들어, 상이한 상은 경사분리 또는 경사분리에 의한 분액 깔때기, 분리 드럼에 의한 분할을 통해, 또는 서로 비혼화성인 2개의 상을 분리하기 위한 임의의 기타 공지된 장치 또는 공정을 통해 분리할 수 있다. 특정 실시양태에서, 수용성 성분과 수불용성 성분은 상이한 비점 범위를 갖기 때문에 증류를 통해 분리할 수 있다. 각 분획에서 일반적으로 ppmw 범위인 성분의 용해도(예를 들어, 약 1-10,000, 1-1,000, 1-500 또는 1-200 ppmw)로 인해 수용성 성분과 수불용성 성분이 교차하는 현상이 발생하는 것으로 이해된다. 특정 실시양태에서, 각 상의 오염 물질을, 예를 들어 스트리핑 또는 흡착에 의해 제거할 수 있다.

[0067] 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 일반식 (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SOO-SO-OH), (X-SO-OR) 및 (X-SOO-OR)을 갖는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 3개 이상의 산소 원자를 갖는 적어도 하나의 수용성 ODSO 화합물을 포함하거나 이로 이루어지거나 이로 본질적으로 이루어진다. 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 일반식 (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SOO-SO-OH), (X-SO-OR) 및 (X-SOO-OR)을 갖는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 3개 이상의 산소 원자를 갖는 혼합물 또는 둘 이상의 수용성 ODSO 화합물을 포함하거나 이로 이루어지거나 이로 본질적으로 이루어진다. 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 (R-SOO-SO-R'), (R-SOO-SOO-R'), (R-SO-SOO-OH), (R-SOO-SOO-OH), (R-SO-SO-OH), (R-SOO-SO-OH), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 ODSO 화합물을 포함하거나 이로 이루어지거나 이로 본질적으로 이루어진다. 특정 실시양태에서, 상기 식 R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10 아릴일 수 있다. 또한, X는 에스테르를 나타내고 (R-SO) 또는 (R-SOO)이며, R은 상기 정의된 바와 같다. 특정 실시양태에서, R 및 R'은 메틸기 및/또는 에틸기이다. 특정 실시양태에서, 프로모터 성분으로 사용된 ODSO 화합물(들)은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

[0068] 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 약 1.0 g/cc보다 큰 평균 밀도를 갖는 ODSO 화합물을 포함하거나 이로 이루어지거나 이로 본질적으로 이루어진다. 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 약 80℃보다 큰 평균 비점을 갖는 ODSO 화합물을 포함하거나 이로 이루어지거나 이로 본질적으로 이루어진다. 특정 실시양태에서, 프로모터 성분은 0℃에서 100 이하인 유전 상수를 갖는 ODSO 화합물을 포함하거나 이로 이루어지거나 이로 본질적으로 이루어진다.

[0069] 표 1은 3개 이상의 산소 원자를 함유하는 극성 수용성 ODSO 화합물의 예를 포함한다. 특정 실시양태에서, 식별된 ODSO 화합물은 MEROX 부산물에서 얻은 DSO 산화로부터의 유출물의 수용성 분획에서 얻어진다. 3개 이상의 산소 원자를 함유하는 ODSO 화합물은 사실상 모든 농도에서 수용성이며, 예를 들어 유출 스트림으로부터 이월된 성분에 대한 허용 가능한 소량을 일부 가지며, 2개의 산소 원자를 가진 수불용성 분획 내에는 약 1, 3 또는 5 질량%를 초과하지 않는다.

[0070] 특정 실시양태에서, 활성상 프로모터로 사용되는 ODSO 화합물은 미국 특허 10,807,947 및 10,781,168에 개시되어 있고 본원에 상기 참조로 포함된 MEROX 공정 부산물인 DSO 화합물의 제어된 촉매 산화로부터 유래된 산화 유출물 스트림에 포함된 수용성 ODSO 화합물의 일부 또는 전부를 포함한다.

[0071] 일부 실시양태에서, 활성상 프로모터로 사용되는 ODSO 화합물은 탄화수소 스트림에 존재하는 머캅탄의 촉매 산화 후 회수된 유출물 정유소 탄화수소 스트림에 존재하는 산화된 DSO 화합물에서 유래된다. 특정 실시양태에서, DSO 화합물은 촉매의 존재 하에서 산화된다.

[0072] 상기 언급한 바와 같이, "MEROX"라는 명칭은 공정 자체의 기능, 즉 산화에 의한 머캅탄의 전환에서 유래한다. 모든 응용 분야에서 MEROX 공정은 거의 주변 온도와 압력에서 머캅탄의 디설피드로의 산화를 가속화하는 가성제와 같은 기본 환경에서 유기금속 촉매의 능력을 기반으로 한다. 전체 반응은 다음과 같이 표현할 수 있다:

[0073] $$RSH + ¼\ O_2 \rightarrow ½\ RSSR + ½\ H_2O \qquad (1)$$

[0074] 여기서 R은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있는 탄화수소 사슬이고, 사슬은 포화되거나 불포화될 수 있다. 대부분의 석유 분획에는 머캅탄의 혼합물이 있어 R이 사슬에 1개, 2개, 3개, 및 최대 10개 또는 그 이상의 탄소 원자를 가질 수 있다. 이러한 가변적인 사슬 길이는 반응에서 R과 R'로 나타낸다. 이어서, 반응은 다음과 같이 작

성된다:

[0075] $$2\ R'SH + 2\ RSH + O_2 \rightarrow 2\ R'SSR + 2\ H_2O \qquad (2)$$

[0076] 이 반응은 모든 신맛이 나는 머캅탄-함유 증류액이 대기 산소에 노출될 때마다 자발적으로 발생하지만 매우 느린 속도로 진행된다. 또한, 상기 제시된 촉매된 반응 (1)은 수성 수산화나트륨과 같은 알칼리 가성 용액의 존재를 필요로 한다. 머캅탄 산화는 적당한 정유소 하류 온도에서 경제적으로 실용적인 속도로 진행된다.

[0077] MEROX 공정은 액체 스트림과 조합된 기체 및 액체 스트림 둘 모두에서 수행될 수 있다. 액체 스트림의 경우, 머캅탄은 생성물에 남아있는 디설피드로 직접 전환되어 유출물 스트림의 총 황 함량은 감소되지 않는다. MEROX 공정은 전형적으로 액체 스트림에 대한 고정층 반응기 시스템을 이용하며, 일반적으로 135℃-150℃ 초과의 종료점을 갖는 충전 스톡과 함께 사용된다. 머캅탄은 고정층 반응기 시스템에서 촉매, 예를 들어, MEROX 시약이 함침되고 가성 용액으로 습윤된 활성탄(activated charcoal)을 통해 디설피드로 전환된다. 공기는 반응기 앞의 탄화수소 공급 스트림에 주입되고 촉매가 함침된 층을 통과할 때 공급물의 머캅탄은 디설피드로 산화된다. 디설피드는 가성제에 실질적으로 불용성이며 탄화수소 상에 남아 있다. 후처리는 H_2S의 중화, 페놀 화합물의 산화, 동반된(entrained) 가성제 등과 같은 알려진 부반응으로부터 발생하는 바람직하지 않은 부산물을 제거하는 데 필요하다.

[0078] 디설피드의 증기압은 머캅탄의 증기압에 비해 상대적으로 낮아서 냄새의 관점에서 디설피드의 존재가 훨씬 덜 불쾌하지만; 황 함량으로 인해 환경적으로 허용되지 않으며 폐기가 문제가 될 수 있다.

[0079] 혼합 기체 및 액체 스트림의 경우, 추출은 탄화수소 스트림의 두 상 모두에 적용된다. 머캅탄 추출물의 완전성 정도는 개별 머캅탄의 분자량, 머캅탄 분자의 분지 정도, 가성 소다의 농도 및 시스템의 온도의 함수인 알칼리성 용액 중 머캅탄의 용해도에 따라 달라진다. 그 후, 생성된 DSO 화합물을 분리하고 가성 용액을 촉매의 존재하에서 공기와 산화시켜 재생하고 재사용한다.

[0080] 첨부된 도면을 참조하면, 도 1은 황 화합물을 제거하기 위해 액체-액체 추출을 사용하는 기존 MEROX 공정의 일반화된 버전을 간략하게 나타낸 개략도이다. MEROX 유닛(1010)이 머캅탄을 함유하는 탄화수소 스트림(1001)을 처리하기 위해 제공된다. 일부 실시양태에서, 머캅탄을 함유하는 탄화수소 스트림(1001)은 LPG, 프로판, 부탄, 경질 나프타, 등유, 제트 연료 또는 이들의 혼합물이다. 공정은 일반적으로 다음 단계를 포함한다: 탄화수소 스트림(1001)을 균질 촉매와 함께 가성 용액(1002)이 포함된 추출 용기(1005)에 도입하는 단계로서, 일부 실시양태에서, 촉매는 균질한 코발트 기반 촉매인 단계; 탄화수소 촉매 스트림을 추출 용기(1005)의 추출 섹션을 역류식으로 통과시키는 단계로서, 추출 섹션은 머캅탄을 수용성 알칼리 금속 알칸 티올레이트 화합물로 전환시키는 순환 가성 용액과의 촉매된 반응을 위한 하나 이상의 액체-액체 접촉 추출 데크 또는 트레이(미도시)를 포함하는 단계; 추출 용기(1005)로부터 머캅탄이 없거나 거의 없는, 예를 들어, 약 1000, 100, 10 또는 1 ppmw 이하의 머캅탄을 갖는 탄화수소 생성물 스트림(1003)을 인출하는 단계; 추출 용기(1005)로부터 조합된 소모 가성 용액과 알칼리 금속 알칸 티올레이트 스트림(1004)을 회수하는 단계; 소모 가성 용액과 알칼리 금속 알칸 티올레이트 스트림(1004)을 촉매(1005) 및 공기(1006)가 도입되는 반응기(1020)에서 촉매화된 습식 공기 산화로 처리하여 재생된 소모 가성 용액(1008)을 제공하고 알칼리 금속 알칸 티올레이트 화합물을 디설피드 오일로 전환시키는 단계; 및 DSO 화합물과 적은 비율의 기타 설피드, 예컨대 모노설피드 및 트리설피드의 부산물 스트림(1007)을 회수하는 단계. MEROX 공정에서 습식 공기 산화 단계의 유출물은 적은 비율의 황화물과 주요 비율의 디설피드 오일을 포함할 수 있다. 당업자에게 알려진 바와 같이, 이 유출물 스트림의 조성은 MEROX 공정의 효율성에 따라 달라지며, 황화물은 물질 위로 운반되는 것으로 추정된다. 공정의 상업적 실행을 위해 다양한 촉매가 개발되었다. MEROX 공정의 효율은 스트림에 존재하는 H_2S의 양의 함수이기도 하다. H_2S 제거를 위한 사전 세척 단계를 설치하는 것이 일반적인 정유소 관행이다.

[0081] 향상된 MEROX 공정("E-MEROX")은 촉매의 존재 하에 산화제로 DSO 화합물을 산화시켜 ODSO 화합물 혼합물을 생성하는 추가 단계가 추가된 변형된 MEROX 공정이다. 머캅탄 산화 공정으로부터의 부산물 DSO 화합물은, 일부 실시양태에서, 촉매의 존재 하에서 산화되며, 설폭시드, 설포네이트, 설피네이트, 설폰 및 이들의 상응하는 이황 혼합물인 ODSO 화합물의 풍부한 공급원을 구성한다. 일반식 RSSR'(여기서, R과 R'은 동일하거나 상이할 수 있고 1, 2, 3개, 최대 10개 이상의 탄소 원자를 가질 수 있음)을 갖는 디설피드 오일은 촉매 없이 또는 하나 이상의 촉매의 존재 하에 산화되어 ODSO 화합물의 혼합물을 생성할 수 있다. 산화제는 알킬 히드로퍼옥시드, 아릴 히드로퍼옥시드, 디알킬 퍼옥시드, 디아릴 퍼옥시드, 퍼에스테르 및 과산화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 액체 과산화물일 수 있다. 산화제는 또한 공기, 산소, 오존 및 질소 산화물을 포함하는 기체일 수 있다. 일반식

RSSR'을 갖는 디설피드 오일의 산화에 촉매를 사용하여 ODSO 화합물을 생성하는 경우, 이 촉매는 이종 또는 균질 산화 촉매일 수 있다. 산화 촉매는 Ti, V, Mn, Co, Fe, Cr, Cu, Zn, W 및 Mo를 포함한 주기율표의 IUPAC 4-12족에 속하는 금속을 포함하는 하나 이상의 이종 촉매 또는 균질 촉매 중에서 선택될 수 있다. 촉매는 Mo(VI), W(VI), V(V), Ti(IV) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성 종을 함유하는 전이 금속인 균질한 수용성 화합물일 수 있다. 특정 실시양태에서, 적합한 균질 촉매는 몰리브덴 나프테네이트, 나트륨 텅스테이트, 몰리브덴 헥사카르보닐, 텅스텐 헥사카르보닐, 나트륨 텅스테이트 및 바나듐 펜톡시드를 포함한다. MEROX 공정 부산물인 DSO의 제어된 촉매 산화를 위한 예시 촉매는 나트륨 텅스테이트, $Na_2WO_4 * 2H_2O$이다. 특정 실시양태에서, 적합한 이종 촉매는, 알루미나, 실리카-알루미나, 실리카, 천연 제올라이트, 합성 제올라이트 및 상기 지지체 중 하나 이상을 포함하는 조합과 같은 지지체 상에 담지된 Ti, V, Mn, Co, Fe, Cr, W, Mo 및 이들의 조합을 포함한다.

[0082] DSO의 산화는 일반적으로 고정층 반응기, 유동층 반응기, 슬러리층 반응기, 이동층 반응기, 연속 교반 탱크 반응기 및 관형 반응기 중 하나 이상에서 선택된 산화 용기에서 수행된다. E-MEROX 공정에서 생성된 ODSO 화합물은 일반적으로 수용성 상과 수불용성 상의 두 가지 상을 포함하고, 수용성 ODSO 화합물을 함유하는 수성 상과 수불용성 ODSO 화합물을 함유하는 비수성 상으로 분리될 수 있다. E-MEROX 공정은 생성물 ODSO 혼합물에 제시된 수용성 대 수불용성 화합물의 원하는 비율에 따라 조정될 수 있다. DSO 화합물의 부분 산화는 ODSO 생성물에 존재하는 더 많은 상대적 양의 수불용성 ODSO 화합물을 초래하고, DSO 화합물의 거의 또는 거의 완전한 산화는 ODSO 생성물에 존재하는 더 많은 상대적 양의 수용성 ODSO를 초래한다. ODSO 조성물에 대한 자세한 내용은 본원에 상기 참조로 포함된 USP 10,781,168에 논의되어 있다.

[0083] 도 2는 E-MEROX 유닛(**1030**)을 포함하는 E-MEROX 공정의 단순화된 개략도이다. MEROX 유닛(**1010**)은 도 1에서와 유사하게 동작하며, 유사한 참조 번호는 유사한 유닛/공급물을 나타낸다. 도 2에서, 도 1의 일반화된 MEROX 유닛으로부터의 유출물 스트림(**1007**)이 처리된다. 도 1의 머캅탄을 함유하는 탄화수소 스트림의 처리는 단지 예시일뿐이며, 생성물의 개별 스트림 및 다른 혼합된 더 긴 사슬 생성물의 조합된 또는 개별 스트림은 ODSO 화합물을 생성하기 위한 DSO의 회수 및 산화 공정, 즉 E-MEROX 공정의 대상이 될 수 있음이 이해될 것이다. E-MEROX 공정을 실행하기 위해, MEROX 공정의 부산물인 DSO 화합물을 회수하기 위한 장비가 추가되었다. 또한, 적합한 반응기(**1035**)가 추가되어, 촉매(**1032**)와 산화제(**1034**)의 존재 하에 DSO 화합물이 도입되고 DSO 화합물을 촉매 산화 단계로 처리하여 물과 ODSO 화합물의 혼합 스트림(**1036**)을 생성한다. ODSO 화합물(**1042**)로부터 부산물(**1044**)을 분리하기 위해 분리 용기(**1040**)가 제공된다.

[0084] OSDO를 생산하기 위한 산화는 약 1-30, 1-10 또는 1-3 bar 범위의 압력에서 작동하는 적합한 산화 반응 용기에서 수행될 수 있다. OSDO를 생산하기 위한 산화는 약 20-300, 20-150, 20-90, 45-300, 15-150 또는 45-90℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 산화제와 모노황의 몰 공급 비는 약 1:1 내지 100:1, 1:1 내지 30:1 또는 1:1 내지 4:1의 범위일 수 있다. 반응 용기의 체류 시간은 약 5-180분, 5-90분, 5-30분, 15-180분, 15-90분 또는 5-30분의 범위일 수 있다. 특정 실시양태에서, DSO의 산화는 시약으로 물을 첨가하지 않은 환경에서 수행된다. 부산물 스트림(**1044**)은 일반적으로 과산화수소를 산화제로 사용하면 폐수를 포함한다. 대안적으로, 다른 유기 퍼옥시드가 산화제로서 사용되는 경우, 부산물 스트림(**1044**)은 일반적으로 사용된 퍼옥시드의 알코올을 포함한다. 예를 들어, 부틸 퍼옥시드가 산화제로서 사용되면, 부산물 알코올(**1044**)은 부탄올이다.

[0085] 특정 실시양태에서, 수용성 ODSO 화합물은 폐수 분획으로부터 분리된 후 회수를 위해 분별 구역(미도시)으로 전달된다. 분별 구역은 증류 유닛을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 증류 유닛은 서로 더 크게 중첩되는 증류 컷(cut)을 얻기 위해 이론단이 없는 플래시 증류 유닛일 수 있거나, 대안적으로, 다른 실시양태에서, 증류 유닛은 컷들 사이의 효과적인 분리를 위해 적어도 15개의 이론단을 갖는 플래시 증류 유닛일 수 있다. 특정 실시양태에서, 증류 유닛은 대기압 및 100℃ 내지 225℃ 범위의 온도에서 작동할 수 있다. 다른 실시양태에서, 분별은 진공 조건 하에서 연속적으로 수행될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 분별은 감소된 압력 및 각각의 비등 온도에서 발생한다. 예를 들어, 350 mbar 및 10 mbar에서 온도 범위는 각각 80℃ 내지 194℃ 및 11℃ 내지 98℃이다. 분별 후, 폐수는 폐기 전 기존 처리를 위해 폐수 풀(미도시)로 보내진다. 폐수 부산물 분획은, 예를 들어, 1 ppmw 내지 10,000 ppmw 범위의 소량의 수불용성 ODSO 화합물을 함유할 수 있다. 폐수 부산물 분획은, 예를 들어, 1 ppmw 내지 50,000 ppmw, 또는 100 ppmw 내지 50,000 ppmw 범위의 소량의 수용성 ODSO 화합물을 함유할 수 있다. 알코올이 부산물 알코올인 실시양태에서, 알코올은 회수되어 상품으로 판매되거나 가솔린과 같은 연료에 첨가될 수 있다. 알코올 부산물 분획은, 예를 들어, 1 ppmw 내지 10,000 ppmw 범위의 소량의 수불용성 ODSO 화합물을 함유할 수 있다. 알코올 부산물 분획은, 예를 들어, 100 ppmw 내지 50,000 ppmw 범위의 소량의 수용성 ODSO 화합물을 함유할 수 있다.

[0086] **실시예**

[0087] 하기 실시예와 데이터는 예시적이다. 실시예와 비교하여 다른 비율과 유형의 알루미늄 공급원, 실리카 공급원, 염기 및 구조 지시제가 사용될 수 있다는 점을 이해해야 한다.

[0088] ***참조예:*** 하기 실시예에서 사용된 ODSO 혼합물은 상기 참고로 포함된 미국 특허 10,781,168에 개시된 대로 제조되었으며, 특히 그 안에서 조성물 2로 언급된 분획이 해당된다. 98 질량%가 C1과 C2 디설피드 오일인 탄화수소 정유소 원료에 대한 촉매 산화가 수행되었다. DSO 화합물의 산화는 대기압, 즉 약 1.01 bar에서 환류 하에 뱃치 모드로 수행되었다. 과산화수소 산화제는 실온, 즉 약 23℃에서 첨가되었고 발열 반응이 일어났다. 산화제와 DSO 화합물의 몰비(모노황 함량을 기준으로 계산)는 2.90이었다. 산화제 첨가가 완료된 후, 반응 용기 온도를 약 1시간 동안 80℃로 환류시켰다. 그 후, 수용성 ODSO가 생성되었고(본원과 미국 특허 10,781,168에서는 조성물 2라고 함) 물을 제거한 후 단리되었다. DSO 화합물의 산화에 사용된 촉매는 나트륨 텅스테이트였다. 본원에서 "선택된 수용성 ODSO 분획"이라 지칭되는 조성물 2가 사용되었다. 도 3a는 본원의 실시예에서 선택된 수용성 ODSO 분획인 극성의 수용성 ODSO 혼합물의 실험적 ^{1}H-NMR 스펙트럼이다. 도 3b는 본원의 실시예에서 선택된 수용성 ODSO 분획인 극성의 수용성 ODSO 혼합물의 실험적 ^{13}C-DEPT-135-NMR 스펙트럼이다. 선택된 수용성 ODSO 분획을 CD_3OD 용매와 혼합시켰고, 스펙트럼을 25℃에서 취했다. 메틸 탄소는 양의 세기를 갖는 반면, 메틸렌 탄소는 음의 세기를 갖는다. 48-50 ppm 영역의 피크는 CD_3OD 용매의 탄소 신호에 속한다.

[0089] 선택된 수용성 ODSO 분획을 위한 도 3b의 실험적 ^{13}C-DEPT-135-NMR 스펙트럼을 예측된 스펙트럼의 저장된 데이터베이스와 비교하면, 예측된 알킬-설폭시드설포네이트(R-SO-SOO-OH), 알킬-설폰설포네이트(R-SOO-SOO-OH), 알킬-설폭시드설피네이트(R-SO-SO-OH) 및 알킬-설폰설피네이트(R-SOO-SO-OH)의 조합이 실험적 스펙트럼과 가장 밀접하게 일치하는 것으로 밝혀졌다. 이는 알킬-설폭시드설포네이트(R-SO-SOO-OH), 알킬-설폰설포네이트(R-SOO-SOO-OH), 알킬-설폭시드설피네이트(R-SO-SO-OH) 및 알킬-설폰설피네이트(R-SOO-SO-OH)가 선택된 수용성 ODSO 분획의 주요 화합물임을 시사한다. 도 3a 및 3b에 도시된 NMR 스펙트럼으로부터, 선택된 수용성 ODSO 분획은 본 개시내용의 ODSO 산을 형성하는 ODSO 화합물의 혼합물을 포함하는 것이 분명하다.

[0090] ***비교예 1:*** 비교예에서, 비정질 실리카 알루미나와 알루미나 운반체 촉매에 Ni-Mo가 함침되었다. 이 비교예에 사용된 금속 전구체는 질산니켈 수화물과 몰리브덴산암모늄 사수화물이었으며, Ni의 경우 목표 금속 기반 함량이 3.9 중량%이고 Mo의 경우 13.3 중량%였다. 5.8 g의 질산니켈, 6.3 g의 몰리브덴산암모늄 사수화물 및 35 g의 물을 사용하여 금속 용액을 제조했다. 휘발성 자유 중량이 22.5 g인 운반체를 회전 증발기에 적재했다. 그런 다음, 금속 용액을 증발기에 천천히 첨가했다. 모든 금속 용액을 첨가한 후, 가열 수조를 95℃로 높이고 금속 용액을 밤새 건조시켰다. 건조된 촉매를 머플 오븐으로 옮기고 10℃/분으로 120℃까지, 3시간 유지; 10℃/분으로 535℃까지, 2시간 유지; 10℃/분으로 30℃까지의 온도 프로그램으로 공기 중에서 하소시켰다.

[0091] ***실시예 1:*** 비정질 실리카 알루미나 및 알루미나 운반체 촉매는 상기 설명한 바와 같이 합성되었으며, 참조예에서 설명한 바와 같이 활성상 프로모터 조성물인 ODSO가 포함되었다. 1.2 g의 ODSO를 증발기에 도입하기 전에 금속 용액에 첨가했다.

[0092] 도 4는 비교예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 촉매에 대한 온도 프로그램 환원 데이터를 도시한다. 데이터는 수소 소모율(물질 1 g당 임의의 단위) 대 온도(섭씨 온도)로 표시된다. 이 분석 동안, 각 촉매는 실온으로 냉각되기 전에 30분 동안 아르곤에서 500℃에서 건조되었다. 그런 다음, 가스는 아르곤에서 H_2로 전환되었고 온도는 10℃/분으로 800℃까지 상승했다. H_2 소모량은 열전도도 검출기(TCD)에 의해 모니터링되었다. 도 4에서 알 수 있듯이 ODSO로 제조된 촉매는 수소 흡수 용량이 더 큰 것으로 나타났다.

[0093] 본원에 사용된 제목은 구성적 목적으로만 사용되었으며, 설명이나 청구항의 범위를 제한하는 데 사용되어서는 안된다. 본 출원 전반에 사용된 바와 같이, "할 수 있다(may)"와 "할 수 있다(can)"라는 단어는 의무적인 의미(즉, 반드시 해야 한다는 의미)가 아닌 허용되는 의미(즉, 잠재력을 가지고 있다는 의미)로 사용된다.

[0094] 도면의 유사한 숫자는 여러 도면을 통해 유사한 요소를 나타내며, 도면을 참조하여 설명되고 예시된 모든 성분 및/또는 단계가 반드시 모든 실시양태 또는 배열에 필요한 것은 아니라는 점을 이해해야 한다.

[0095] 또한, 본원에서 사용되는 용어는 오로지 특정 실시양태를 설명하기 위한 목적이며, 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 본원에서 사용되는 단수형 "a", "an" 및 "the"는 문맥상 명확히 달리 표시되지 않는 한 복수형도 포함하는 것으로 의도된다. 본 명세서에서 사용되는 경우에 본원의 용어 "포함하는(including, comprising)", 또

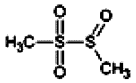
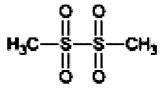
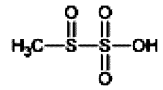
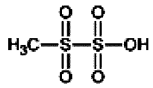
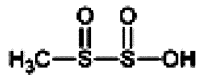
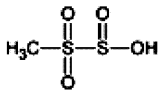
는 "갖는", "함유하는", "수반하는" 및 이의 변형은 언급된 특징, 정수, 단계, 동작, 요소, 및/또는 성분의 존재를 명시하지만, 이의 하나 이상의 다른 특징, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분, 및/또는 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다는 것을 추가로 이해할 수 있다.

[0096] 청구항에서 "첫 번째", "두 번째", "세 번째" 등의 순서형 용어를 사용하여 청구항 요소를 수식하는 것은 그 자체로 한 청구항 요소의 다른 청구항 요소에 대한 임의의 우선성, 우선 순위 또는 순서, 또는 방법의 행위가 수행되는 시간적 순서를 의미하는 것이 아니라, 특정 이름을 가진 한 청구항 요소를 같은 이름을 가진 다른 요소와 구별하기 위한 라벨로서만 사용된다(순서형 용어를 사용하는 경우 제외).

[0097] 특히, 위의 도면 및 예는 본 개시내용의 범위를 단일 구현으로 제한하려는 것이 아니며, 설명되거나 예시된 일부 또는 모든 요소를 교환함으로써 다른 구현이 가능하다. 더욱이, 본 개시내용의 특정 요소가 알려진 성분을 사용하여 부분적으로 또는 완전히 구현될 수 있는 경우, 본 개시내용을 이해하는 데 필요한 이러한 알려진 성분의 부분만 설명되고, 이러한 알려진 성분의 다른 부분에 대한 상세한 설명은 본 개시내용을 모호하게 하지 않도록 생략된다. 본 명세서에서, 단일 성분을 보여주는 구현은 반드시 복수의 동일한 성분을 포함하는 다른 구현으로 제한되어서는 안 되며, 본원에 명시적으로 달리 언급되어 있지 않는 한 그 반대의 경우도 마찬가지이다. 또한, 출원인은 본 명세서 또는 청구항의 어떠한 용어도 명시적으로 그렇게 기재되어 있지 않는 한 일반적이지 않거나 특별한 의미를 부여하려는 의도가 없다. 또한, 본 개시내용은 예시를 통해 본원에 언급된 알려진 성분에 대한 현재 및 미래의 알려진 균등물을 포함한다.

[0098] 특정 구현에 대한 전술한 설명은 본 개시의 일반적인 본질을 충분히 보여주므로 다른 이들은 관련 기술분야(들)의 기술 범위 내에서 지식을 적용하여 과도한 실험 없이, 본 개시내용의 일반적인 개념에서 벗어나지 않고 이러한 특정 구현을 다양한 응용분야에 쉽게 수정 및/또는 적용할 수 있다. 따라서 이러한 적용 및 수정은 본원에 제시된 교시 및 지침에 따라 개시된 구현의 균등물의 의미 및 범위 내에 있도록 의도된다. 본원의 어구 또는 용어는 설명을 위한 것이지 제한을 위한 것이 아니라는 점을 이해해야 하며, 따라서 본 명세서의 용어 또는 어구는 당업자가 본원에 제시된 교시와 지침에 비추어 관련 기술분야(들)의 당업자의 지식과 결합하여 해석해야 한다. 논의되거나 표시된 크기는 한 예에 따른 도면이며, 본 개시내용에서 벗어나지 않고 다른 크기가 사용될 수 있음을 이해해야 한다.

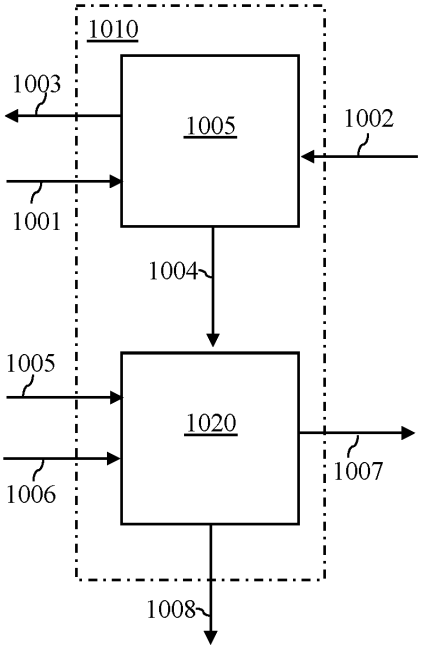
[0099] 위에서 설명한 대상은 예시를 위해 제공된 것일 뿐이며 제한적인 것으로 해석되어서는 안 된다. 예시적인 실시양태 및 예시되고 설명된 응용을 따르지 않고, 다음의 청구항의 일련의 설명 및 이러한 설명과 동등한 구조 및 기능 또는 단계에 의해 정의되는, 본 개시내용에서 포괄하는 발명의 진정한 사상과 범위를 벗어나지 않고, 대상에 대한 다양한 수정 및 변경이 이루어질 수 있다.

표 1		
ODSO 명칭	식	구조예
디알킬-설폰설폭시드 또는 1,2-알킬-알킬-디설판 1,1,2-트리옥시드	(R-SOO-SO-R')	 1,2-디메틸디설판 1,1,2-트리옥시드
디알킬-디설폰 또는 1,2 알킬-알킬-디설판 1,1,2,2-테트라옥시드	(R-SOO-SOO-R')	 1,2-디메틸디설판 1,1,2,2-테트라옥시드
알킬-설폭시드설포네이트	(R-SO-SOO-OH)	 메틸설판설폰산 옥시드
알킬-설폰설포네이트	(R-SOO-SOO-OH)	 1-히드록시-2-메틸디설판 1,1,2,2-테트라옥시드
알킬-설폭시드설피네이트	(R-SO-SO-OH)	 1-히드록시-2-메틸디설판 1,2-디옥시드
알킬-설폰설피네이트	(R-SOO-SO-OH)	 메틸설판설핀산 디옥시드
R 및 R'은 동일하거나 상이한 C1-C10 알킬 또는 C6-C10 아릴일 수 있음.		

[0100]

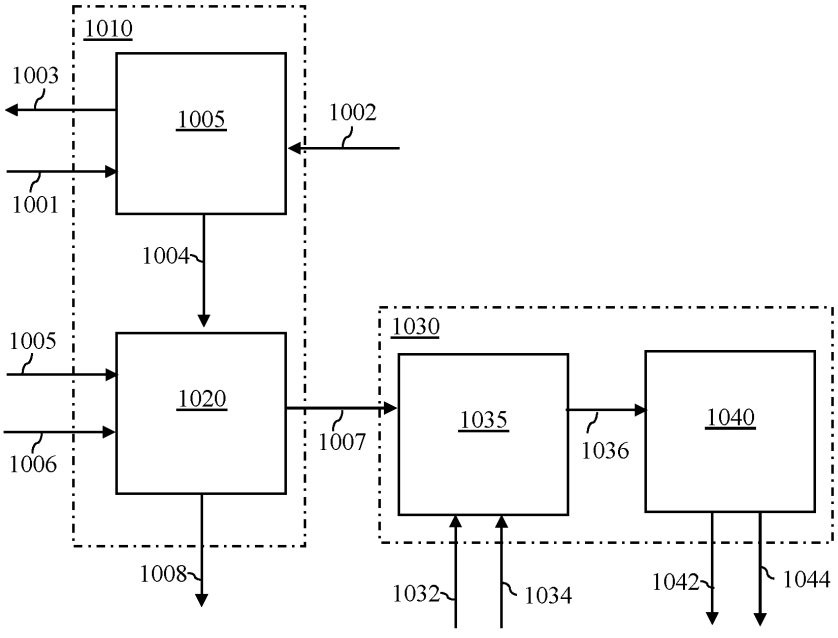
도면

도면1



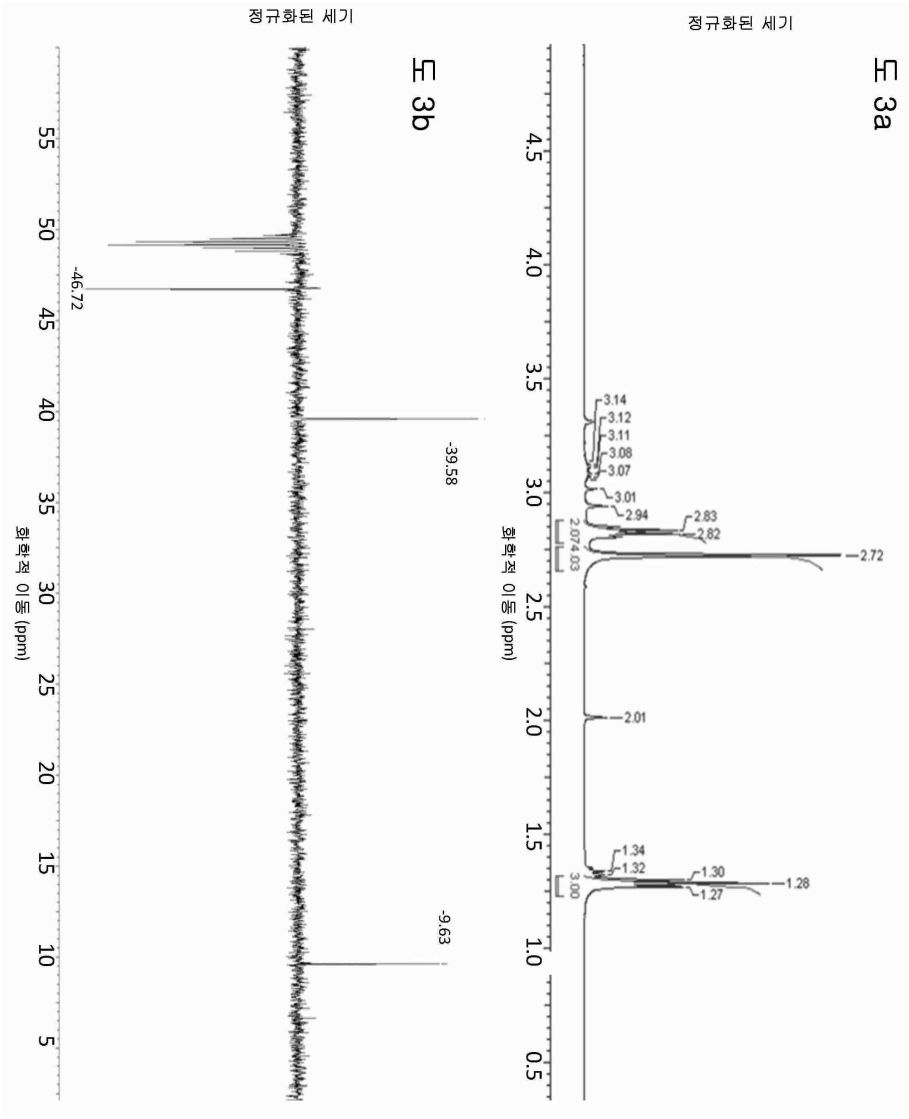
(종래 기술)

도면2

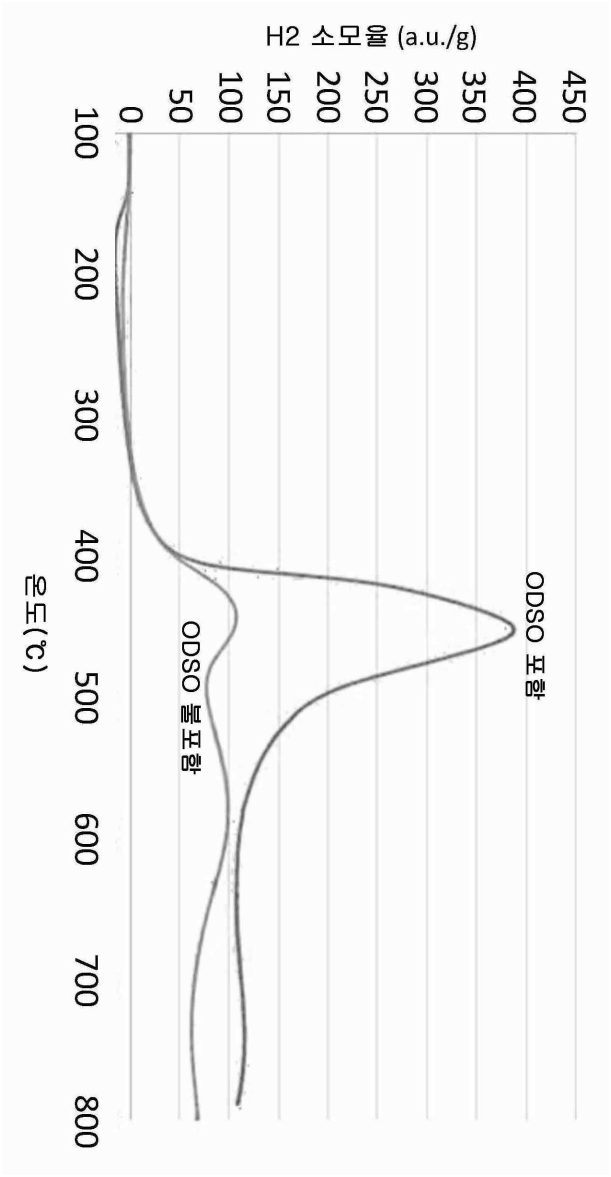


(종래 기술)

도면3


도 3b
정규화된 세기
-46.72
-39.58
-9.63
화학적 이동 (ppm)
도 3a
정규화된 세기
3.14
3.12
3.11
3.08
3.07
3.01
2.94
2.83
2.82
2.72
2.01
1.34
1.32
1.30
1.28
1.27
2.07
4.03
3.00
화학적 이동 (ppm)

도면4


H2 소모율 (a.u./g)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
100
200
300
400
500
600
700
800
온도(℃)
ODSO 표면
ODSO 물표면